

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 2 月 5 日 (05.02.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/011405 A1

(51) 国際特許分類⁷: C07C 5/27, 7/14, 13/615

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/009444

(22) 国際出願日: 2003 年 7 月 25 日 (25.07.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-219176 2002 年 7 月 29 日 (29.07.2002) JP
特願2002-220612 2002 年 7 月 30 日 (30.07.2002) JP
特願2002-220613 2002 年 7 月 30 日 (30.07.2002) JP
特願2002-220614 2002 年 7 月 30 日 (30.07.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光石油化学株式会社 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒130-0015 東京都墨田区横綱一丁目 6 番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 間瀬 淳 (MASE, Jun) [JP/JP]; 〒745-0843 山口県周南

市 新宮町 1 番 1 号 Yamaguchi (JP). 宮本 真二 (MIYAMOTO, Shinji) [JP/JP]; 〒745-0843 山口県周南市新宮町 1 番 1 号 Yamaguchi (JP). 小島 明雄 (KOJIMA, Akio) [JP/JP]; 〒745-0843 山口県周南市新宮町 1 番 1 号 Yamaguchi (JP). 斎藤 昌男 (SAITO, Masao) [JP/JP]; 〒745-0843 山口県周南市新宮町 1 番 1 号 Yamaguchi (JP).

(74) 代理人: 大谷 保, 外 (OHTANI, Tamotsu et al.); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門 3 丁目 2 番 2 号 ブリヂストン虎ノ門ビル 6 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR THE PREPARATION OF ADAMANTANES

(54) 発明の名称: アダマンタン類の製造方法

(57) Abstract: The invention relates to a process for preparing an adamantane from a tricyclic saturated hydrocarbon compound of 10 or more carbon atoms through isomerization, which comprises (A) the reaction step of isomerizing a raw material, (B) the concentration step of concentrating the obtained reaction fluid containing an adamantane, (C) the crystallization step of crystallizing the adamantane from the concentrated reaction fluid, (D) the solid-liquid separation step of separating crystals of the adamantane from the crystallization slurry, (E) the washing step of washing the separated crystals, and (F) the step of drying the resulting crystals. The invention relates to a process for the preparation of an adamantane which comprises purifying an adamantane obtained by the use of a solid catalyst by crystallization. The invention relates to a process for the preparation of an adamantane which comprises subjecting an isomerization mixture of a tricyclic saturated hydrocarbon compound to crystallization and solid-liquid separation to recover a crude adamantane and washing the crude adamantane with a washing solvent. The invention relates to a process for the preparation of an adamantane from a tricyclic saturated hydrocarbon compound through isomerization, which comprises drying crystals of an adamantane having a liquid content of 5 to 50 % by mass.

(57) 要約: 本発明は、炭素数 10 以上の三環式飽和炭化水素化合物を異性化して、アダマンタン類を製造する方法において、(A) 原料を異性化する反応工程、(B) 反応生成液中のアダマンタン類を濃縮する濃縮工程、(C) 濃縮されたアダマンタン類を析出させる晶析工程、(D) 晶析スラリー液からアダマンタン類の結晶を分離する固液分離工程、(E) 固液分離されたアダマンタン類の結晶を洗浄する洗浄工程及び (F) 洗浄アダマンタン類の結晶を乾燥する乾燥工程を含むアダマンタン類の製造方法である。本発明は、固体触媒を用いて得られたアダマンタン類を、晶析操作により精製し、アダマンタン類を製造する方法である。本発明は、三環式飽和炭化水素化合物を異性化して得られたアダマンタン類を、晶析及び固液分離工程により分離後、粗アダマンタン類を洗浄溶媒で洗浄するアダマンタン類の製造する方法である。本発明は、三環式飽和炭化水素化合物を異性化してアダマンタン類を製造する方法において、含液率 5 ~ 50 質量%のアダマンタン類結晶を乾燥するアダマンタン類の製造する方法である。

WO 2004/011405 A1

明 細 書

アダマンタン類の製造方法

技術分野

本発明は、アダマンタン類の製造方法に関する。

更に詳しくは、本発明は、固体触媒を用いるアダマンタン類の製造方法において、廃液処理等の厄介な操作を必要とせず、高純度のアダマンタン類を、損失を最小限に抑制しながら、効率よく製造する工業的に有利なアダマンタン類の製造方法に関する。

また、本発明は、固体触媒を用いて得られたアダマンタン類を、経済的に、かつ環境に負荷を与えることなく精製し、高純度のアダマンタン類を収率よく製造する工業的に有利な製造方法に関するものである。

更に、本発明は、炭素数 10 以上の三環式飽和炭化水素化合物を異性化して得られたアダマンタン類を、経済的に、かつ環境に負荷を与えることなく精製し、高純度のアダマンタン類を収率よく製造する工業的に有利な製造方法に関するものである。

背景技術

アダマンタンは、シクロヘキサン環が 4 個、カゴ形に結合した構造を有し、対称性が高く、安定な化合物であり、このようなアダマンタン骨格を有するアダマンタン類は、特異な機能を示すことから、潤滑剤、あるいは農医薬原料や高機能性工業材料の原料などとして有用であることが知られている。

このアダマンタン類を製造する方法として、一般に、炭素数 10 以上の三環式飽和炭化水素化合物を異性化する方法が採用されている。

そして、この異性化反応に際しては、一般に、塩化アルミニウムが触媒として用いられている。

例えば、アダマンタンは、ジシクロペンタジエン（DCPD）を水添して得られるトリメチレンノルボルナン（TMN）を触媒により異性化させることによって得られ、そして該触媒として、工業的には塩化アルミニウムが使用される。

また、固体触媒として、陽イオン交換したゼオライトに白金、レニウム、ニッケル及びコバルト等の活性金属を含浸法で担持したものが知られている（特公昭52-2909号公報）。

塩化アルミニウムを触媒としてアダマンタン類を製造する場合、触媒を大量に使用する必要がある上、該触媒は反応中に重質分と錯形成するため、再使用することができない。

従って、この方法を用いた場合、大量の廃アルミニウムが生成することになり、この廃棄処理は、環境汚染の問題を引き起こす原因となる。

更に、塩化アルミニウムを用いた場合、生成したアダマンタン類が着色するため、再結晶及び活性炭などによる脱色工程が必要となり、後処理工程が煩雑になるのを免れないという問題がある。

一方、陽イオン交換したゼオライトに白金、レニウム、ニッケル及びコバルト等の活性金属を含浸法で担持した触媒を用いるアダマンタンの製造方法においては、塩化水素を共存させないと収率が低い（TMN転化率79.5%、アダマンタン選択率10.1%、アダマンタン収率8.0%）。

従って、塩化水素は不可欠であり、塩化水素の強腐食性のため、高価な耐腐食性材質の装置を使用する必要があるなどの問題を有している。

また、上記触媒を用いるアダマンタンの製造方法においては、前記の塩化アルミニウム触媒を用いた場合の問題は解決できるものの、生成物の分離精製処理までを含む工業的なアダマンタンの製造方法は知られていない。

そこで、このような問題に対処するために、本発明者等は、研究を重ね、先に、塩化水素を用いないで金属担持固体酸触媒を用いたアダマンタン類の効果的な製造方法を見出した（特願2000-375593号）。

しかしながら、この方法においては、異性化触媒と、該触媒の反応場での使用方法は提案されているものの、生成したアダマンタン類の分離精製処理までを含む工業的なアダマンタン類の製造技術については開示されていない。

このような状況下、本発明は、固体触媒を用いるアダマンタン類の製造方法において、異性化反応に塩化水素を用いることなく、かつ廃液処理等の厄介な操作を必要とせず、高純度のアダマンタン類を、損失を最小限に抑制しながら、効率よく製造する工業的に有利なアダマンタン類の製造方法を提供することを目的とするものである。

また、本発明は、固体触媒を用いて得られたアダマンタン類を、経済的に、かつ環境に負荷を与えることなく精製し、高純度のアダマンタン類を収率よく製造する工業的に有利な製造方法を提供することを目的とするものである。

更に、本発明は、炭素数10以上の三環式飽和炭化水素化合物を異性化して得られたアダマンタン類を、経済的に、かつ環境に負荷を与えることなく精製し、高純度のアダマンタン類を収率よく製造する工業的に有利な製造方法を提供することを目的とするものである。

発明の開示

前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、本発明者等は、炭素数10以上の三環式飽和炭化水素化合物を異性化した反応生成液について、特定の工程を施すことにより、その目的を達成し得ることを見出した。

また、本発明者等は、晶析操作によりアダマンタン類を精製することに

よって、その目的を達成し得ることを見出した。

更に、本発明者等は、洗浄操作によりアダマンタン類を精製することによって、その目的を達成し得ることを見出した。

また、本発明者等は、洗浄溶媒で洗浄したアダマンタン類を乾燥することによって、その目的を達成し得ることを見出した。

本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

即ち、本発明は、

1. 炭素数10以上の三環式飽和炭化水素化合物を異性化して、アダマンタン類を製造する方法において、(A)原料を異性化する反応工程、(B)反応生成液中のアダマンタン類を濃縮する濃縮工程、(C)濃縮されたアダマンタン類を析出させる晶析工程、(D)晶析スラリー液からアダマンタン類の結晶を分離する固液分離工程、(E)固液分離されたアダマンタン類の結晶を洗浄する洗浄工程及び(F)洗浄アダマンタン類の結晶を乾燥する乾燥工程を含むことを特徴とアダマンタン類の製造方法、
2. 炭素数10以上の三環式飽和炭化水素化合物が、炭素数10以上の三環式不飽和炭化水素化合物を水素添加してなる化合物である上記1記載のアダマンタン類の製造方法、
3. 異性化する反応工程において、固体触媒を用いる上記1記載のアダマンタン類の製造方法、
4. 濃縮工程において、フラッシュ塔又は蒸留塔を単独又は複数組み合わせ用い、濃縮処理し、塔頂液の少なくとも一部を反応工程における溶媒として再利用する、あるいは塔頂液の少なくとも一部を晶析工程における再結晶溶媒として用いる上記1記載のアダマンタン類の製造方法、
5. 晶析工程における晶析操作として、冷却晶析又は蒸発晶析あるいはそれらの組合わせを用いる上記1記載のアダマンタン類の製造方法、
6. 固液分離工程、又は洗浄工程と乾燥工程の間に、再結晶工程及び再洗

- 浄工程を設け、それらの工程で生じる母液の少なくとも一部を、反応工程における溶媒又は原料の一部として再循環する、あるいは濃縮工程又は晶析工程へ再循環し、再利用する上記 1 に記載のアダマンタン類の製造方法、
7. 反応工程、濃縮工程、晶析工程及び固液分離工程を、それぞれ回分式又は連続式で運転する上記 1 に記載のアダマンタン類の製造方法、
8. 炭素数 10 以上の三環式飽和炭化水素化合物を固体触媒の存在下異性化して得られたアダマンタン類を、晶析操作により精製することを特徴とする高純度アダマンタン類の製造方法、
9. 晶析操作が、冷却晶析操作又は蒸発晶析操作あるいはそれらの組合わせである上記 8 に記載のアダマンタン類の製造方法、
10. 晶析操作を連続式又は回分式で行う上記 8 に記載のアダマンタン類の製造方法、
11. $-20 \sim 50^{\circ}\text{C}$ の範囲の温度において、冷却晶析操作又は蒸発晶析操作を行う上記 8 に記載のアダマンタン類の製造方法、
12. 炭素数 10 以上の三環式飽和炭化水素化合物を異性化して得られたアダマンタン類を、晶析及び固液分離工程により分離後、粗アダマンタン類を洗浄溶媒で洗浄するアダマンタン類の製造方法、
13. 炭素数 10 以上の三環式飽和炭化水素化合物が、トリメチレンノルボルナンである上記 12 に記載のアダマンタン類の製造方法、
14. 洗浄溶媒が、沸点 150°C 以下のアルコール、ケトン及びカルボン酸から選ばれる一種以上の溶媒である上記 12 に記載のアダマンタン類の製造方法、
15. 洗浄溶媒を粗アダマンタン類に対し、10～300 質量%使用する上記 12 に記載のアダマンタン類の製造方法、
16. 洗浄溶媒を粗アダマンタン類に対し、100～500 質量%使用してスラリー化した後、ろ過する上記 12 に記載のアダマンタン類の製造方法、

17. 炭素数10以上の三環式飽和炭化水素化合物を異性化してアダマンタン類を製造する方法において、含液率5～50質量%のアダマンタン類結晶を乾燥するアダマンタン類の製造方法、

18. 炭素数10以上の三環式飽和炭化水素化合物が、トリメチレンノルボルナンである上記17記載のアダマンタン類の製造方法、

19. 対流乾燥法、放射乾燥法、伝導乾燥法から選ばれる一種以上の乾燥法により乾燥する上記17記載のアダマンタン類の製造方法、

20. 連続法又は回分法で乾燥する上記17記載のアダマンタン類の製造方法、

21. 0.1～101kPaの圧力、(洗浄溶媒の沸点－50℃)～洗浄溶媒の沸点の温度で乾燥する上記17記載のアダマンタン類の製造方法。

22. 攪拌／又は振動しながら乾燥する上記17記載のアダマンタン類の製造方法

を提供するものである。

発明を実施するための最良の形態

本発明のアダマンタン類の製造方法においては、下記の各工程、即ち(A)反応工程、(B)濃縮工程、(C)晶析工程、(D)固液分離工程、(E)洗浄工程及び(F)乾燥工程が施される。

本発明におけるアダマンタン類としては、アダマンタン構造を有する炭化水素化合物であり、アダマンタンの他、メチル基やエチル基等の低級アルキル基を有するアダマンタンのアルキル置換体が挙げられる。

次に、本発明の各工程について説明する。

(A) 反応工程

この反応工程は、原料を回分式又は連続式で異性化してアダマンタン類を生成させる工程である。

上記原料としては、炭素数 10 以上の三環式飽和炭化水素化合物が用いられる。

この炭素数 10 以上の三環式飽和炭化水素化合物としては、特に、炭素数が 10 ～ 15 の三環式飽和炭化水素化合物が好ましく、例えば、トリメチレンノルボルナン [テトラヒドロジシクロペンタジエン]、パーヒドロアセナフテン、パーヒドロフルオレン、パーヒドロフェナレン、1, 2-シクロペンタノパーヒドロナフタリン、パーヒドロアントラセン及びパーヒドロフェナントレン等が挙げられる。

更に、これら化合物のアルキル置換体、例えば、9-メチルパーヒドロアントラセン等も好適なものとして挙げられる。

該炭素数 10 以上の三環式飽和炭化水素化合物は、ジシクロペンタジエン、アセナフテン、フルオレン、フェナレン、1, 2-シクロペンタノナフタリン、アントラセン、フェナントレン及び 9-メチルアントラセン等の炭素数 10 以上の三環式不飽和炭化水素化合物を、水素添加用触媒を用いて水素添加することにより、容易に得ることができる。

この際用いる水素添加用触媒としては、水素化活性を有する触媒であればよく、特に制限されず、例えば、ラネーニッケル及び白金等を、好ましく挙げることができる。

また、水素化反応器の形式については特に制限はなく、例えば、触媒を充填し、原料を連続的に供給する、いわゆる固定床連続反応器を用いることができるが、これに限定されるものではなく、連続式、回分式に限らず、通常の固液接触型、固気接触型のあらゆる形式のものが利用可能である。

そして、回分式で行なう場合、反応時間は 1 ～ 50 時間程度である。

原料化合物は、直接供給してもよいし、溶媒と共に供給してもよい。

この際、溶媒比は、原料化合物 1 質量部に対して、通常 0 ～ 10 質量部程度、好ましくは 0 ～ 3 質量部、更に好ましくは 0.05 ～ 2 質量部であ

る。

また、この水素化反応は発熱反応であり、ここで得られた反応生成物を、直接異性化工程に供給することで、異性化反応に必要な温度にするためのエネルギーを最小限に抑えることができる。

この水素化反応の条件としては、反応温度は、通常 $0 \sim 500^{\circ}\text{C}$ 程度、好ましくは $20 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 、圧力は、通常、常圧 $\sim 10\text{ MPa}$ 程度、好ましくは $3 \sim 6\text{ MPa}$ 、より好ましくは $1 \sim 5\text{ MPa}$ 、水素／原料化合物モル比は、通常 1 以上、好ましくは 1.5 ~ 3 である。

異性化反応に用いる固体触媒としては特に制限はないが、固体酸触媒、特に、金属担持固体酸触媒が好ましい。

この金属担持固体酸触媒における金属種としては、周期律表第 8 族～第 10 族に属する金属、更に具体的には、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム及び白金が好適なものとして挙げられる。

これら金属の中でも、特に、白金を担持させた固体酸触媒が好ましい。

また、これら金属を担持する固体酸としては、A 型ゼオライト、L 型ゼオライト、X 型ゼオライト、Y 型ゼオライト及び ZSM-5 等の各種ゼオライト、シリカアルミナ、アルミナ及びヘテロポリ酸等の金属酸化物が好適なものとして挙げられる。

これら固体酸の中でも、X 型ゼオライトや Y 型ゼオライトが特に好ましい。

また、担体の酸強度を調整する観点から、アルカリ土類金属及び／又は希土類元素を担持したものをを用いてもよい。

そして、このゼオライトを担体として金属担持固体酸触媒を製造する方法については、上記金属の中の少なくとも一種をイオン交換法又は含浸法によってゼオライトに担持することにより得ることができる。

ここで、イオン交換法による場合、上記金属の金属塩又は金属錯塩水溶液をゼオライトに接触させ、ゼオライト中のカチオンサイト (H^+ 、 NH_4^+ 等) をイオン交換し、乾燥した後、焼成することにより得ることができる。

また、含浸法による場合、上記の金属塩又は金属錯塩水溶液をゼオライトと混合した後、ロータリーエバポレーター等を用いて蒸発乾固させ、含浸担持することにより得ることができる。

このようにして得られる触媒の形態は、粉末状及び粒状のいずれであってもよい。

また、異性化反応に用いる反応器の形状については特に制限はなく、例えば、触媒を充填し、原料を連続的に供給する、いわゆる固定床連続反応器を用いることができるが、これに限定されるものではなく、連続式、回分式に限らず、通常の固液接触型、固気接触型のあらゆる形式のものが利用可能である。

この異性化反応においては、前記の水素化物は、精製して反応に用いてもよく、また精製せずに、直接用いてもよい。

いずれの場合も溶媒と共に用いることができる。

この際の溶媒比は、水素化物 1 質量部に対して、通常 0 ~ 10 質量部程度、好ましくは 0 ~ 3 質量部、更に好ましくは 0.05 ~ 2 である。

水素化物を精製せずに直接用いる場合には、水素化工程で使用された溶媒の一部を除去したり、新たに追加することで、上記溶媒比に調整することができる。

異性化反応の条件としては、反応温度は、通常 150 ~ 500℃程度、好ましくは 200 ~ 400℃、圧力は、通常、常圧 ~ 20 MPa 程度、好ましくは 2 ~ 8 MPa であり、水素共存下に反応させるのが収率向上の点から好ましい。

更に、本発明においては、前述の炭素数 10 以上の三環式飽和炭化水素化合物を異性化するに際して、単環式飽和炭化水素化合物、芳香族化合物、水及び／又はアルコール類を併存させて反応を行うことができる。

ここで、併存させる単環式飽和炭化水素化合物としては、例えば、シクロペンタン、シクロヘキサン、エチルシクロヘキサン及びメチルシクロヘキサン等が挙げられる。

特に、シクロヘキサン若しくはエチルシクロヘキサン又はこれらの混合物が好適である。

また、芳香族化合物としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレン及びアントラセン等の芳香族炭化水素化合物；フェノール、ベンズアルデヒド、安息香酸、ベンジルアルコール及びアニソール等の含酸素芳香族化合物；アニリン及びニトロベンゼン等の含窒素芳香族化合物；クロルベンゼン及びブロモベンゼン等の含ハロゲン芳香族化合物等が挙げられる。

これら芳香族化合物の中でも、ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレン及びアントラセン等の芳香族炭化水素化合物がより好ましく、更にベンゼンが特に好ましい。

一方、アルコール類としては、例えば、メチルアルコール、イソプロピルアルコール、tert-ブチルアルコール及びベンジルアルコール等の一価アルコールや、エチレングリコール及びグリセリン等の多価アルコール等が挙げられる。

これらの併存させる化合物の添加量は、特に制限はなく、各種状況に応じて適宜選定することができる。

(B) 濃縮工程

この濃縮工程は、前記異性化工程で得られた異性化反応生成液を、回分式又は連続式にてフラッシュ塔又は蒸留塔を、単独又は複数組み合わせ

濃縮処理を行い、溶媒や軽質の副生物（不純物）を除去し、次の晶析工程で、効率よく晶析できる濃度まで濃縮する工程である。

この濃縮工程においては、通常、未反応の水素等の軽質ガスをフラッシュ塔で除去し、蒸留塔 1 塔で濃縮を完了する。

そして、アダマンタン類の濃度として、通常 10～50 質量%、好ましくは 10～45 質量%、より好ましくは 10～40 質量%、更に好ましくは 20～45 質量%、最も好ましくは 20～40 質量%になるように濃縮する。

この濃縮率が低すぎると、晶析工程でのアダマンタン類の回収効率が悪くなり、一方、濃縮率が高すぎると不純物も相対的に濃縮され、晶析工程において不純物がアダマンタン類に取込まれやすくなる。

塔頂から得られる軽質留分は、一部又は全部を異性化反応工程、場合により水素化反応工程の溶媒として用いることで、新たな反応溶媒の使用が最小限に抑えられるし、軽質留分中に含まれる原料及び反応中間留分、又はアダマンタン類を再循環し利用することができる。

また、塔頂液の一部又は全部を次工程の晶析工程における再結晶溶媒として用いることで、新たな再結晶溶媒を最小限に抑えることができる。

反応工程への再循環量や、再結晶溶媒として使用する量は、塔頂から得られる留分中のアダマンタン類の濃度やその他の不純物濃度、又はプロセス内の流量バランス等により、適宜調整することで、効率的に目標とする純度の製品を得ることができる。

(C) 晶析工程

この晶析工程は、前記濃縮工程で得られた濃縮液から、アダマンタン類を回分式又は連続式にて晶析させる工程である。

晶析操作としては、一般的な冷却晶析又は蒸発晶析あるいはそれらの組み合わせを用いることができる。

晶析操作における操作温度は、前記濃縮液のアダマンタン類の濃度に依存する。

連続晶析の場合は、通常 $-20\sim 50^{\circ}\text{C}$ 程度、好ましくは $0\sim 40^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $0\sim 30^{\circ}\text{C}$ である。

この温度が -20°C 未満では、冷却にエネルギーを多量に消費し、 50°C を超えると、溶媒に対するアダマンタン類の溶解度が大きく、アダマンタン類の回収効率が低下するおそれがある。

また、その他いずれの晶析方法においても、同様の理由から、アダマンタン類の溶解度が $0.5\sim 25$ 質量%程度、好ましくは $5\sim 15$ 質量%になる温度が、晶析工程での最終温度とするのが有利である。

1回の晶析で、品質上問題となる不純物が取込まれた場合には、晶析後にただちに再結晶することもできるし、後工程である固液分離工程、洗浄工程の後に、再結晶、固液分離工程、洗浄工程を複数回繰り返すこともできる。

(D) 固液分離工程

この固液分離工程は、前記晶析工程で析出したアダマンタン類の結晶と溶媒とを回分式又は連続式にて分離する工程である。

固液分離操作としては、ろ布や焼結金属等を使用した一般的な方法を用いることができる。

その際、分離された母液の一部は、一般に不純物の濃縮を抑制するために、系外へ排出される。

そして、残りの一部又は全部を、濃縮工程や晶析工程に再循環することで、アダマンタン類の損失を最小限に抑制するか、又は異性化反応工程、場合により水素化反応工程の溶媒若しくは原料の一部として用いることで、新たな溶媒が必要でなく、又、軽質留分中に含まれる原料及び反応中間留分、又はアダマンタン類を再循環し、利用することができる。

固液分離の程度は、分離された結晶ケーキ中の含液率が50質量%以下程度、好ましくは5～30質量%になるのが望ましい。

母液の系外への排出量や再循環量は、母液中に含まれるアダマンタン類の濃度やその他の不純物濃度、又はプロセス内の流量バランスなどにより、適宜調整することで、効率的に目標とする純度の製品を得ることができる。

(E) 洗浄工程

この洗浄工程は、前記の固液分離で十分に除去できなかった溶媒を、洗浄溶媒を用いて洗浄除去する工程である。

洗浄溶媒としては、ほとんどの有機溶媒が使用可能であるが、アダマンタン類の回収効率を落とさないように、溶解度の低いアルコール類、ケトン類及びカルボン酸類等の極性溶媒が好ましい。

また、洗浄されたアダマンタン類を、直接次工程の乾燥工程で処理する場合は、乾燥が容易な低沸点の溶媒が好ましく、通常沸点が150℃以下の溶媒が好適である。

このような溶媒の例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、酢酸及び四塩化炭素等を挙げることができる。

洗浄操作温度は、通常、室温から洗浄溶媒の沸点以下の範囲、好ましくは-20～50℃である。

(F) 乾燥工程

この乾燥工程は、前記の洗浄工程で得られた洗浄アダマンタン類の結晶を乾燥処理する工程である。

この乾燥処理は、減圧型及び加熱型等の工業的に使用されている一般的な乾燥機を用いることができる。

また、乾燥方法は、連続式及び回分式のいずれであってもよい。

乾燥処理の目的は、洗浄溶媒の除去にあるので、前記洗浄工程で使用する

る溶媒の種類に応じて、その操作条件は異なるが、通常、圧力は常圧（101kPa）以下、好ましくは5～101kPaであり、又、温度は洗浄溶媒の沸点以下、好ましくは20～60℃である。

このようにして、廃液処理等の厄介な操作を必要とせず、高純度のアダマンタン類を、損失を最小限に抑制しながら、効率よく製造することができる。

以下、本発明の晶析、洗浄及び乾燥操作によるアダマンタン類の精製法について詳述する。

本発明は、炭素数10以上の三環式飽和炭化水素化合物を固体触媒の存在下、異性化して得られた反応生成液を晶析原料として用い、晶析操作により、アダマンタン類を精製し、高純度のアダマンタン類を製造する。

本発明においては、前記晶析原料中のアダマンタン類の濃度は10～45質量％程度、好ましくは10～40質量％、より好ましくは20～45質量％、更に好ましくは20～40質量％であり、温度は、アダマンタン類が全て溶解する温度以上であればよく、特に制限はない。

アダマンタン類の濃度が10質量％未満の反応生成液を晶析原料とする場合には、予め蒸留等により濃縮を行うのがよい。

これは、アダマンタン類の濃度が低すぎると、晶析工程でアダマンタン類の回収効率が低くなるためである。

一方、アダマンタン類の濃度が高すぎると、晶析した際のスラリー粘度が上がり、操作が困難となる。

本発明においては、晶析操作として、冷却晶析、蒸発晶析のいずれも採用することができ、又、その両方を組み合わせてもよい。

この晶析操作は、連続式及び回分式のいずれでも行うことができる。

冷却晶析を連続式で行う場合、その操作温度は、通常－20～50℃、好ましくは0～40℃、より好ましくは0～30℃の範囲である。

この温度が -20°C 未満では、冷却にエネルギーを多量に消費する、 50°C を超えるとアダマンタン類の溶解度が大きく、回収効率が低下する原因となる。

回分式で行う場合も、同様の理由から、最終温度が $-20\sim 50^{\circ}\text{C}$ であることが好ましく、より好ましくは $0\sim 30^{\circ}\text{C}$ になるように調節するのがよい。

また、その他いずれの晶析方法においても、同様の理由から、アダマンタン類の溶解度が $0.5\sim 25$ 質量%程度、好ましくは $5\sim 15$ 質量%になる温度が、晶析工程での最終温度とするのが有利である。

析出したアダマンタン類を含む晶析液は、ろ布や焼結金属等を用いた一般的な方法で、固液分離処理する。

尚、1回の晶析操作で、目的の純度以上のアダマンタン類が得られない場合には、得られた結晶を、一般的な有機溶剤に溶解させ、再結晶を行うことができる。

該有機溶剤に溶解させる際、アダマンタン類の溶解性の低い溶剤は好ましくない。

そのような晶析溶剤、即ち、不適当な有機溶剤としては、アルコール類、ケトン類及びカルボン酸類を挙げることができる。

本発明は、炭素数10以上の三環式飽和炭化水素化合物を異性化して得られたアダマンタン類を、晶析及び固液分離工程により分離後、洗浄溶媒で洗浄する。

即ち、本発明は、固液分離後の洗浄工程において、未反応原料のTMN及び副生成物等を含んだ液体を分離して得られた湿ケーキ（粗アダマンタン類）を洗浄する。

ここで、副生成物とは炭素数10以上の炭化水素を意味している。

湿ケーキ中には、それぞれ液体である未反応原料のTMN及び副生成物

等が含まれるので、含液率として工業的には5～50質量%になるまで固液分離工程において脱液を行なう。

含液率が高いと湿ケーキの洗浄効率が悪くなり、低いと脱液するのに時間とエネルギーを多量に消費することになる。

洗浄工程における操作としては、脱液された湿ケーキに溶媒を透過させる置換洗浄又は溶媒で湿ケーキをスラリー化して、ろ過する方法等が挙げられる。

洗浄溶媒としては、沸点150℃以下のアルコール、ケトン及びカルボン酸から選ばれる一種以上の極性溶媒を使用することができる。

例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、イソプロピルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、酢酸及び四塩化炭素等が挙げられる。

洗浄温度としては、室温から洗浄溶媒の沸点以下の範囲、好ましくは-20～50℃、より好ましくは0～40℃、更に好ましくは0～30℃である。

置換洗浄を行なう場合、湿ケーキに対して洗浄溶媒を10～300質量%、好ましくは20～100質量%使用する。

使用する洗浄溶媒量が多くなると、アダマンタン類が洗浄溶媒中に溶解するため、アダマンタンの回収効率が悪くなる。

使用する洗浄溶媒量が少ないと、洗浄効率が悪く、アダマンタン類の純度が低下する。

洗浄溶媒でスラリー化する場合、洗浄溶媒は湿ケーキに対して100～500質量%、好ましくは150～400質量%である。

洗浄溶媒量が多いとアダマンタン類が洗浄溶媒中に溶解するため、回収効率が悪くなる。

本発明の洗浄操作により、湿ケーキ中の未反応原料であるTMN及び副

生成物の大部分を除去することができる。

洗浄操作で得られたアダマンタン類の結晶は、付着している洗浄溶媒を蒸発させ、乾燥する等の操作により、高純度のアダマンタン類の結晶を得ることができる。

本発明は、炭素数 10 以上の三環式飽和炭化水素化合物を異性化して得られたアダマンタン類を、洗浄工程により分離し乾燥する。

本発明の乾燥工程においては、洗浄溶媒により洗浄されたアダマンタン類結晶を乾燥する。

洗浄されたアダマンタン類結晶中には、洗浄溶媒等が含液率として 5 ～ 50 質量%含まれている。

アダマンタン類結晶に含まれている洗浄溶媒は、上記のように、沸点 150℃以下のアルコール、ケトン及びカルボン酸から選ばれる一種以上の極性溶媒である。

洗浄溶媒の沸点が 150℃を超えると、アダマンタン類結晶の乾燥時に、アダマンタン類が昇華等により失われ損失が大きくなる。

乾燥温度としては、洗浄溶媒の沸点以下、好ましくは（洗浄溶媒の沸点 - 50℃）～洗浄溶媒の沸点の範囲であり、更に好ましくは 20～60℃である。

乾燥圧力としては、常圧（101 kPa）以下、好ましくは 0.1～101 kPa の範囲であり、更に好ましくは 5～100 kPa である。

乾燥方法としては、対流（熱風）乾燥法、放射乾燥法、伝導乾燥法、真空乾燥法から選ばれる一種以上の乾燥法が挙げられる。

具体的には、加熱した不活性気流下又は減圧下、赤外線照射又はジャケットによる伝熱等により行なうことができる。

不活性気流としては、窒素、アルゴン等が挙げられる。

又、乾燥は、連続法又は回分法を採用することができる。

更に、乾燥工程において、アダマンタン類を攪拌したり、振動しながら乾燥することが望ましい。

攪拌又は振動せずに乾燥を行なった場合、アダマンタン類の結晶が固結し取扱いが困難になる場合がある。

上記のような乾燥により、アダマンタン類結晶の洗浄溶媒等の含液率は、通常0～1質量%に低下する。

次に、本発明を実施例により、更に詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

調製例1 金属担持固体酸触媒の調製

純水2000gに、ナトリウムイオン交換されたY型ゼオライト235gを攪拌懸濁し、これに希薄な硝酸水溶液を添加して、懸濁スラリーのpHを5.5とした。

次いで、硝酸ランタン六水和物246gを温水500gに溶解してなる溶液を、上記懸濁スラリーに徐々に混合した。

その後、90℃に加温して30分攪拌した後、ろ過洗浄し、次いで、洗浄ケーキを110℃で1晩乾燥処理し、更に600℃で3時間焼成した。

この焼成粉末を再度純水2000gに攪拌懸濁してなるスラリーに、硫酸アンモニウム228gを添加し、95℃で30分間攪拌した後、ろ過洗浄した。

この洗浄ケーキを再度水2000gに懸濁し、同様のイオン交換操作を継続して2回行った。

その後、110℃で1晩乾燥処理した後、これを管状容器に入れ、100%水蒸気下、510℃で30分間スチーミングを行った。

次いで、得られた粉末を純水2000gに懸濁し、25質量%硫酸32gをゆっくり添加した後、95℃で30分間加熱した。

その後、ろ過洗浄を行った後、これを再度純水2000gに懸濁し、1.

71質量%の塩化テトラアンミン白金水溶液180gを添加して、60℃にて30分間攪拌を行った。

これをろ過洗浄した後、110℃で1晩乾燥処理することにより、白金0.87質量%をイオン交換により担持したLa含有Y型ゼオライトからなる触媒を得た。

実施例1

(1) 反応・濃縮工程

調製例1で得た触媒20gを、ステンレス鋼製反応管に充填し、空気気流下、300℃で3時間焼成した。

窒素置換した後、常圧、水素気流下、300℃で2時間水素還元した。

その後、デカリンとトリメチレンノルボルナン (TMN) との質量比2:1の混合溶液及び水素の供給を開始し、300℃、5MPa、WHSV 2.4 h⁻¹、水素/TMNモル比2の条件で、連続的に異性化反応を行った。

反応生成液中のアダマンタン濃度は7質量%であった。

反応生成液1000gを15段の蒸圧蒸留により、アダマンタン濃度が26質量%になるまで濃縮した。

濃縮液中には、未反応TMNが15質量%、その他の不純物が59質量%含まれていた。

(2) 精製工程

上記(1)で得た濃縮液を晶析原料とし、その180gをフラスコに仕込み、120℃で攪拌、溶解させた。

攪拌を継続しながら、10℃までゆっくり冷却して晶析させ、アダマンタンが析出したスラリーを得た。

次に、このスラリーを70μmガラスフィルターでろ過し、得られたろ過ケーキ60gをイソプロパノール35gで洗浄した。

洗浄後の結晶 33 g をナスフラスコに仕込み、圧力 25 kPa、温度 50℃のエバポレータで、振とうさせながら 30 分間乾燥させた。

乾燥後の結晶 28 g を回収し、ガスクロマトグラフィーで分析すると、純度は 98 質量%であった。

不純物はイソプロパノールが 0.1 質量%、TMN 及びその他の不純物が合わせて 2 質量%であった。

原料の TMN に対するアダマンタンの収率は、8 質量%であった。

実施例 2

(1) 反応・濃縮工程

実施例 1 (1) において、デカリンの代わりに、反応生成液の濃縮時に得られた塔頂液と晶析母液を、質量比 3 : 1 の割合で混合した溶液を用いた以外は、実施例 (1) と同様にして異性化反応を行った。

反応生成液中のアダマンタン濃度は 8 質量%であった。

反応生成液 1000 g を 15 段の蒸圧蒸留により、アダマンタン濃度が 28 質量%なるまで濃縮した。

濃縮液中には、未反応 TMN が 17 質量%、その他の不純物が 55 質量%含まれていた。

(2) 精製工程

実施例 1 (2) と同様にして、晶析、洗浄、乾燥処理を行った。

乾燥後の結晶 33 g を回収し、ガスクロマトグラフィーで分析すると、純度は 98 質量%であった。

不純物はイソプロパノールが 0.1 質量%、TMN 及びその他の不純物が合わせて 2 質量%であった。

原料の TMN に対するアダマンタンの収率は 14 質量%であった。

実施例 3

(1) 反応・濃縮工程

調製例 1 で得た触媒 20 g を、ステンレス鋼製反応管に充填し、空気気流下、300℃で3時間焼成した。

窒素置換した後、常圧、水素気流下、300℃で2時間水素還元した。

その後、トリメチレンノルボルナン (TMN) 液及び水素の供給を開始し、300℃、5 MPa、WHSV 2.4 h⁻¹、水素/TMNモル比2の条件で連続的に異性化反応を行った。

反応生成液は、塔底温度180℃、15段の常圧蒸留により、アダマンタン濃度が30質量%になるまで濃縮した。

(2) 精製工程

上記(1)で得られた濃縮液を晶析原料とし、その300 gをフラスコに仕込み、120℃で攪拌、溶解させた。

攪拌を継続しながら、10℃まで冷却して晶析させ、アダマンタンが析出したスラリーを得た。次に、このスラリーを70 μmガラスフィルターでろ過し、粗アダマンタン結晶を得た。

この粗アダマンタン結晶をガスクロマトグラフィーで分析した結果、アダマンタン結晶の純度は80質量%で、不純物は、未反応のトリメチレンノルボルナン (TMN) が15質量%、副生成物が5質量%であった。

70 μmフィルター上の粗アダマンタン結晶75 gに、イソプロピルアルコール75 gを添加し、吸引ろ過により置換洗浄した。

得られたアダマンタン結晶を風乾し、イソプロピルアルコールを蒸発させ、アダマンタン結晶59 gを得た。

このアダマンタン結晶をガスクロマトグラフィーで分析した結果、アダマンタン結晶の純度は98質量%で、不純物は、未反応のTMNが1質量%、副生成物が1質量%であった。

比較例 1

実施例 3 と同様に反応、濃縮及び晶析を行ないアダマンタンが析出した

スラリーを得、このスラリーを $70\mu\text{m}$ ガラスフィルターでろ過し、粗アダマンタン結晶を得た。

この粗アダマンタン結晶をイソプロピルアルコールで洗浄せずに風乾し、アダマンタン結晶 70g を得た。

この結晶をガスクロマトグラフィーで分析した結果、アダマンタン結晶の純度は 87% で、不純物は、未反応のTMNが 9% 、副生成物が 4% であった。

実施例 4

(1) 反応・濃縮工程

調製例1で得た触媒 20g を、ステンレス鋼製反応管に充填し、空気気流下、 300°C で3時間焼成した。

窒素置換した後、常圧、水素気流下、 300°C で2時間水素還元した。

その後、トリメチレンノルボルナン (TMN) 液及び水素の供給を開始し、 300°C 、 5MPa 、 $\text{WHSV } 2.4\text{ h}^{-1}$ 、水素/TMNモル比2の条件で連続的に異性化反応を行った。

反応生成液は、塔底温度 180°C 、15段の常圧蒸留により、アダマンタン濃度が 30% になるまで濃縮した。

(2) 精製工程

上記(1)で得られた濃縮液を晶析原料とし、その 300g をフラスコに仕込み、 120°C で攪拌、溶解させた。

攪拌を継続しながら、 10°C まで冷却して晶析させ、アダマンタンが析出したスラリーを得た。

次に、このスラリーを $70\mu\text{m}$ ガラスフィルターでろ過し、粗アダマンタン結晶を得た。

この粗アダマンタン結晶をガスクロマトグラフィーで分析した結果、アダマンタン結晶の純度は 80% で、不純物は、未反応のTMNが 15%

質量%、副生成物が 5 質量%であった。

70 μ m フィルター上の粗アダマンタン結晶 75 g に、イソプロピルアルコール 75 g を添加し、吸引ろ過により置換洗浄した。

得られたアダマンタン結晶を分析した結果、アダマンタン結晶の純度は 83 質量%で、不純物は、イソプロピルアルコール 15 質量%、未反応の TMN 及び副生成物を併せて 2 質量%であった。

この洗浄後のアダマンタン結晶 50 g をナスフラスコに仕込み、圧力 25 kPa、50℃で 30 分間回転攪拌しながら乾燥を行ない、常温、常圧に戻したところ、塊のないさらさらした結晶 42 g が得られた。

この乾燥処理されたアダマンタン結晶を分析した結果、アダマンタン結晶の純度は 98 質量%で、不純物は、イソプロピルアルコール 0.1 質量%、未反応の TMN 及び副生成物を併せて 2 質量%であった。

アダマンタンの回収率は 99 質量%であった。

産業上の利用可能性

本発明によれば、固体触媒を用いるアダマンタン類の製造方法において、異性化反応に塩化水素を用いることなく、かつ廃液処理等の厄介な操作を必要とせず、高純度のアダマンタン類をロスを最小限に抑制しながら、効率よく製造する工業的に有利なアダマンタン類の製造方法を提供することができる。

本発明の方法によれば、固体触媒を用いて得られたアダマンタン類を、経済的に、かつ環境に負荷を与えることなく、晶析処理により精製し、高純度のアダマンタン類を、収率よく工業的に有利に製造することができる。

本発明の方法によれば、三環式飽和炭化水素化合物を異性化して得られたアダマンタン類を、経済的に、かつ環境に負荷を与えることなく、洗浄処理により精製し、高純度のアダマンタン類を、収率よく工業的に有利に

製造することができる。

請 求 の 範 囲

1. 炭素数 10 以上の三環式飽和炭化水素化合物を異性化して、アダマンタン類を製造する方法において、(A) 原料を異性化する反応工程、(B) 反応生成液中のアダマンタン類を濃縮する濃縮工程、(C) 濃縮されたアダマンタン類を析出させる晶析工程、(D) 晶析スラリー液からアダマンタン類の結晶を分離する固液分離工程、(E) 固液分離されたアダマンタン類の結晶を洗浄する洗浄工程及び (F) 洗浄アダマンタン類の結晶を乾燥する乾燥工程を含むことを特徴とするアダマンタン類の製造方法。
2. 炭素数 10 以上の三環式飽和炭化水素化合物が、炭素数 10 以上の三環式不飽和炭化水素化合物を水素添加してなる化合物である請求項 1 記載のアダマンタン類の製造方法。
3. 異性化する反応工程において、固体触媒を用いる請求項 1 記載のアダマンタン類の製造方法。
4. 濃縮工程において、フラッシュ塔又は蒸留塔を単独又は複数組み合わせ用い、濃縮処理し、塔頂液の少なくとも一部を反応工程における溶媒として再利用する、あるいは塔頂液の少なくとも一部を晶析工程における再結晶溶媒として用いる請求項 1 記載のアダマンタン類の製造方法。
5. 晶析工程における晶析操作として、冷却晶析又は蒸発晶析あるいはそれらの組合わせを用いる請求項 1 記載のアダマンタン類の製造方法。
6. 固液分離工程、又は洗浄工程と乾燥工程の間に、再結晶工程及び再洗

浄工程を設け、それらの工程で生じる母液の少なくとも一部を、反応工程における溶媒又は原料の一部として再循環する、あるいは濃縮工程又は晶析工程へ再循環し、再利用する請求項 1 記載のアダマンタン類の製造方法。

7. 反応工程、濃縮工程、晶析工程及び固液分離工程を、それぞれ回分式又は連続式で運転する請求項 1 記載のアダマンタン類の製造方法。

8. 炭素数 10 以上の三環式飽和炭化水素化合物を固体触媒の存在下異性化して得られたアダマンタン類を、晶析操作により精製することを特徴とするアダマンタン類の製造方法。

9. 晶析操作が、冷却晶析操作又は蒸発晶析操作あるいはそれらの組合わせである請求項 8 記載のアダマンタン類の製造方法。

10. 晶析操作を連続式又は回分式で行う請求項 8 記載のアダマンタン類の製造方法。

11. $-20 \sim 50^{\circ}\text{C}$ の範囲の温度において、冷却晶析操作又は蒸発晶析操作を行う請求項 8 記載のアダマンタン類の製造方法。

12. 炭素数 10 以上の三環式飽和炭化水素化合物を異性化して得られたアダマンタン類を、晶析及び固液分離工程により分離後、粗アダマンタン類を洗浄溶媒で洗浄するアダマンタン類の製造方法。

13. 炭素数 10 以上の三環式飽和炭化水素化合物が、トリメチレンノルボルナンである請求項 12 記載のアダマンタン類の製造方法。

14. 洗浄溶媒が、沸点150℃以下のアルコール、ケトン及びカルボン酸から選ばれる一種以上の溶媒である請求項12記載のアダマンタン類の製造方法。

15. 洗浄溶媒を粗アダマンタン類に対し、10～300質量%使用する請求項12記載のアダマンタン類の製造方法。

16. 洗浄溶媒を粗アダマンタン類に対し、100～500質量%使用してスラリー化した後、ろ過する請求項12記載のアダマンタン類の製造方法。

17. 炭素数10以上の三環式飽和炭化水素化合物を異性化してアダマンタン類を製造する方法において、含液率5～50質量%のアダマンタン類結晶を乾燥するアダマンタン類の製造方法。

18. 炭素数10以上の三環式飽和炭化水素化合物が、トリメチレンノルボルナンである請求項17記載のアダマンタン類の製造方法。

19. 対流乾燥法、放射乾燥法、伝導乾燥法から選ばれる一種以上の乾燥法により乾燥する請求項17記載のアダマンタン類の製造方法。

20. 連続法又は回分法で乾燥する請求項17記載のアダマンタン類の製造方法。

21. 0.1～101kPaの圧力、(洗浄溶媒の沸点－50℃)～洗浄溶媒の沸点の温度で乾燥する請求項17記載のアダマンタン類の製造方法。

２２．攪拌／又は振動しながら乾燥する請求項１７記載のアダマンタン類の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/09444

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C07C5/27, 7/14, 13/615

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C07C5/27, 7/14, 13/615

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 50-35151 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 03 April, 1975 (03.04.75), Y (Family: none)	1, 5-7, 12, 14-17, 19-22 2-4, 8-11, 13, 18
X	JP 2001-151706 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), Y 05 June, 2001 (05.06.01), (Family: none)	1, 5-7, 12, 14-16 2-4, 8-11, 13
Y	US 3944626 A (Kosaku HONNA, Nobuaki SHIMIZU, Konomu KURISAKI), 16 March, 1976 (16.03.76), & JP 49-133362 A & GB 1407960 A & DE 2419620 A1 & FR 2227247 A1 & CH 599078 A & IT 1053532 A1	2-4, 8-11, 13, 18

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
16 October, 2003 (16.10.03)

Date of mailing of the international search report
04 November, 2003 (04.11.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09444

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

(See extra sheet)

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09444

Continuation of Box No.II of continuation of first sheet(1)

A group of inventions of claims 1-7, a group of inventions of claims 8-11, a group of inventions of 12-16, and a group of inventions of claims 17-22 have in common only one feature of purifying an adamantane by crystallization in the process of preparing an adamantane from a tricyclic saturated hydrocarbon compound of 10 or more carbon atoms through isomerization.

However, both preparation of an adamantane from a tricyclic saturated hydrocarbon compound of 10 or more carbon atoms through isomerization and purification of an adamantane by crystallization are known processes as disclosed in JP 50-35151 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.) (see particularly Example 1 on page 4). Thus, the above feature is not a technical feature that defines a contribution over the prior art.

Such being the case, there is no technical relationship involving one or more of the same or corresponding special technical features among a group of inventions of claims 1-7, a group of inventions of claims 8-11, a group of inventions of 12-16, and a group of inventions of claims 17-22.

Thus, a group of inventions of claims 1-7, a group of inventions of claims 8-11, a group of inventions of 12-16, and a group of inventions of claims 17-22 are not considered as relating to a group of inventions so linked as to form a single general inventive concept, and the number of inventions of this international application is 4.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C07C5/27, 7/14, 13/615		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C07C5/27, 7/14, 13/615		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 50-35151 A (三菱瓦斯化学株式会社) 1975. 04. 03 (ファミリーなし)	1, 5-7, 12, 14-17, 19-22
Y		2-4, 8-11, 13, 18
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	16. 10. 03	国際調査報告の発送日 04.11.03
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 藤森 知郎	4H 9357
電話番号 03-3581-1101 内線 3443		

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 2001-151706 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2001. 06. 05 (ファミリーなし)	1, 5-7, 12, 14-16
Y		2-4, 8-11, 13
Y	US 3944626 A (Kosaku Honna, Nobuaki Shimizu, Konomu Kurisaki) 1976. 03. 16 & J P 49-133362 A & GB 1407960 A & DE 2419620 A1 & FR 2227247 A1 & CH 599078 A & IT 1053532 A1	2-4, 8-11, 13, 18

第 I 欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第 1 ページの 2 の続き)

法第 8 条第 3 項 (PCT 17 条 (2) (a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であって PCT 規則 6.4(a) の第 2 文及び第 3 文の規定に従って記載されていない。

第 II 欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第 1 ページの 3 の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

特別ページ参照

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

第II欄の続き

請求の範囲1-7にかかる発明、請求項8-11にかかる発明、請求項12-16にかかる発明および請求項17-22にかかる発明の各発明は、互いに、炭素数10以上の三環式飽和炭化水素化合物を異性化して、アダマンタン類を製造する方法において、アダマンタン類の精製に結晶化による方法を用いる点でのみ共通しているものと認められる。

しかしながら、炭素数10以上の三環式飽和炭化水素化合物を異性化して、アダマンタン類を製造すること、およびアダマンタン類の精製に結晶化による方法を用いることは、いずれも、文献JP 50-35151 A（三菱瓦斯化学株式会社）に開示されている（特に、第4頁実施例1参照）ように、公知の方法であるから、上記の共通点を、先行技術に対して貢献する技術的特徴と認めることはできない。

したがって、請求の範囲1-7にかかる発明、請求項8-11にかかる発明、請求項12-16にかかる発明および請求項17-22にかかる発明の各発明は、相互に同一のまたは対応する特別の技術的特徴を含む技術的な関係を有しているとは認められない。

よって、請求の範囲1-7にかかる発明、請求項8-11にかかる発明、請求項12-16にかかる発明および請求項17-22にかかる発明の各発明は、単一の一般的発明概念を形成するように関連している一群の発明とすることはできず、この国際出願に含まれる発明の数は4であると認める。